

## Cinética de la remoción de Arsénico en aguas de consumo utilizando partículas de quitosano con iones férrico

C. Lobo<sup>a</sup>; E. Colman Lerner<sup>b</sup>; N. Bertola<sup>a</sup>; **N. Zaritzky**<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup>Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA - CONICET, UNLP, CIC).

<sup>b</sup>Centro de Investigaciones y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA-CONICET-UNLP)

<sup>c</sup>Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata

zaritzkynoemi@gmail.com

### Resumen

En el presente trabajo se sintetizaron partículas de quitosano incluyendo iones férrico (partículas Q-Fe) para la remoción de As(V) en aguas. La estructura y composición elemental de las partículas Q-Fe fue analizada por Microscopía Electrónica de Barrido Ambiental. La concentración de As se determinó por Espectroscopía de Absorción Atómica. Se analizó la remoción de As en función de la concentración de partículas Q-Fe, el pH y el tiempo de contacto. Se pudo determinar que las partículas Q-Fe fueron efectivas en la remoción de As(V) para un amplio rango de concentración de adsorbente y pH. Una concentración adecuada de partículas Q-Fe fue de 1 g adsorbente/L, con la cual se obtuvo un porcentaje de remoción de  $92.3 \pm 0.5$  % para una concentración de As(V) inicial de 300 µg/L. La isoterma de sorción se modeló con la ec. de Langmuir. El mayor porcentaje de remoción de As(V) fue de 97.9% para pH=5.12 alcanzándose una concentración residual de As inferior a 10 µg/L (límite establecido para aguas de consumo por la Organización Mundial de la Salud). Se analizó la cinética de adsorción para 126, 300, 600 y 5000 µg/L de As(V) inicial. Se modelaron los resultados obtenidos ajustando una cinética de segundo orden. Se observó que en 0.5 h se alcanzaban porcentajes de remoción superiores al 85% para todas las concentraciones analizadas; a las 24 h los porcentajes de remoción resultaron superiores al 95%. Por lo tanto, se concluye que las partículas Q-Fe desarrolladas podrían ser empleadas en sistemas continuos para la adsorción de As en agua, con el fin de obtener la reducción a niveles recomendados por la Organización Mundial de la Salud.

**Palabras claves:** Arsénico, Quitosano, Hierro, Adsorción

### Introducción

La contaminación con As en aguas subterráneas puede ser provocada tanto por procesos naturales geológicos como por actividades antropogénicas. En Argentina, este contaminante se encuentra distribuido en diferentes áreas de la Puna y la Llanura Chaco-Pampeana. En agua subterránea el As inorgánico puede presentarse como Arsenito (As(III)) y Arseniato (As(V)), en forma individual o conjunta. As(III) es más tóxico y difícil de remover que As(V), por ello en los tratamientos convencionales para aguas se suele realizar la oxidación de As(III) a As(V). El estado de oxidación del As, y por lo tanto su movilidad, están controlados fundamentalmente por las condiciones redox (potencial redox, Eh) y el pH. En general, As(V) tiende a predominar frente a As(III) en las aguas superficiales, más oxigenadas que las aguas subterráneas. Sin embargo, en estas últimas no siempre predomina la forma trivalente, pudiéndose

encontrar ambos estados de oxidación. En aguas subterráneas de la llanura Chaco-Pampeana de Argentina, debido al predominio de condiciones oxidantes la mayor parte del As se encuentra como As(V)<sup>1</sup>

La presencia de As en aguas para consumo humano en Argentina ha ocasionado la existencia del hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE), enfermedad que se manifiesta principalmente por alteraciones dermatológicas, evolucionando hacia patologías más graves como distintos tipos de cáncer. Debido a los graves efectos del As en la salud de la población, la Organización Mundial de la Salud ha recomendado un límite máximo permitido de 10 µg/L de As en agua apta para consumo humano (OMS, 2011). En la Provincia de Buenos Aires la ley provincial N°11.820 del año 1993 estableció un límite máximo de 50 µg/L para agua de red. Por su parte el Código Alimentario Argentino en el Capítulo XII, Bebidas Hídricas, Agua y Agua Gasificada Artículos 982 y 983, modificados por Resolución Conjunta de la Secretaría de Políticas, Regulación y Relaciones Sanitarias N° 34/2012 y la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentos N° 50/2012, estableció un valor máximo de As en agua de bebida de 10 µg/L. En este nuevo escenario de marco regulatorio resulta imprescindible entonces el estudio de tecnologías de remoción de As. En los recientes años se han analizado varios métodos de remoción de As tales como: precipitación, oxidación-coagulación, membranas de intercambio iónico y adsorción<sup>2</sup>. La adsorción constituye un método atractivo para la remoción de As en términos de costos, simplicidad de diseño y funcionamiento. Actualmente, el empleo de materiales biológicos como por ejemplo biopolímeros como adsorbentes para el tratamiento de aguas contaminadas está ganando más atención como un medio simple, eficaz y económico. La quitina (poli-β-(1,4)-N-acetil-D-glucosamina), segundo polisacárido natural más abundante después de la celulosa, es uno de los componentes principales de paredes celulares de hongos y exoesqueleto de crustáceos e insectos. Por desacetilación se transforma en quitosano (poli-β-(1,4)-D-glucosamina-N-acetil-D-glucosamina), un polielectrolito catiónico que exhibe características fisicoquímicas de notable interés. La quitina y quitosano pueden utilizarse como adsorbentes para la eliminación de As en aguas, sin embargo presentan baja capacidad de adsorción<sup>3</sup>. Por ello, la inclusión de metales en el quitosano ha sido propuesta para incrementar la efectividad de remoción de As<sup>4</sup>. Entre los óxidos de hierro que han sido estudiados para la adsorción de As(III) y As(V) se encuentra el óxido férrico hidratado amorfo y cristalino. En general la adsorción de As(V) en óxido férrico se ve más favorecida que la de As(III). Los mecanismos implicados en dicho proceso incluyen: adsorción en superficies de hidróxidos de hierro, atrapamiento del As(V) con hierro como floculante y formación de arseniato férrico (FeAsO<sub>4</sub>). Resulta interesante entonces estudiar la inmovilización de iones metálicos (Fe<sup>+3</sup>) en matrices de quitosano para la adsorción de As(V). Por lo tanto, los objetivos del presente trabajo fueron: i) sintetizar partículas de quitosano con iones férricos (Fe<sup>+3</sup>) para ser utilizadas en la remoción de As(V); ii) analizar las condiciones óptimas de pH y concentración de adsorbente en el proceso; iii) modelar matemáticamente los resultados obtenidos de cinética e isoterma de sorción.

## **Materiales y métodos**

### **Síntesis de partículas de Quitosano con iones férrico**

Se realizó la síntesis de partículas de quitosano con inclusión de Fe<sup>+3</sup> (Q-Fe) mediante la disolución de quitosano (Sigma Aldrich, PM medio y grado de desacetilación 85%) 2% p/v en Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (pH 2.5) 0.01N a 50°C 24 h.

Posteriormente, se agregó un volumen de ácido acético tal que la concentración final obtenida fue de 2% v/v; se agitó 4 h a 50°C. Una vez obtenido el hidrogel, se formaron las partículas por goteo mediante bomba peristáltica (Gilson Minipuls 3) en solución de NaOH 0.5M. Las partículas formadas mediante gelificación iónica, se mantuvieron en agitación en la solución NaOH 2 h para lograr la estabilización de la matriz, luego fueron lavadas con agua destilada varias veces hasta pH=7. Finalmente se secaron en estufa convectiva (Drying Oven Modelo DHG-9123A) a 40°C hasta peso constante.

### **Caracterización estructural de las matrices desarrolladas**

Se realizó la observación de las partículas Q-Fe en Microscopio Estereoscópico Leica MZ 10F (Alemania), equipado con un adquisidor de imágenes digitales (Leica DFC 490, Alemania). La estructura y composición fue analizada en Microscopio electrónico de barrido ambiental (ESEM, Feiquanta 200) filamento de tungsteno en modo alto vacío con detector de electrones secundarios que permiten detectar Fe y As.

### **Adsorción de As(V)**

Se analizó el porcentaje de remoción de As(V) (conc. Inicial=300 µg/L) utilizando 0.2, 0.5, 1, 1.5 y 2 g/L de partículas Q-Fe. Los ensayos fueron realizados en un incubador shaker (Barnstead MaxQ4000) a 25°C y 200 rpm, tiempo de contacto=24 h y pH= 7.13. Después de 24 h las partículas Q-Fe fueron separadas de la solución mediante filtración en membrana de 0.45 µm y se determinó la concentración de As(V) residual.

La cantidad de As(V) (µg) adsorbido por unidad de masa de partículas Q-Fe (g) fue determinado como:

$$q = \frac{C_i - C_t}{m} * V \quad (1)$$

donde q corresponde a la capacidad de adsorción de As(V) a 24 h,  $C_i$  y  $C_t$  son las concentraciones de As (µg/L) iniciales y en el tiempo t (24h), m la masa seca del adsorbente adicionado (g) y V (L) el volumen de la solución.

Se analizó el efecto del pH (entre 4.5 y 9) sobre el porcentaje de remoción de 300 µg/L de As(V); el pH fue ajustado mediante la adición de NaOH 0.5 M o HCl 1 M. Además, se analizó la cinética de adsorción de As(V) para 126.9, 300, 600 y 5000 µg/L de As inicial, con una concentración de partículas Q-Fe de 1 g/L, pH 5.12 y temperatura 25°C. Por otro lado, se determinó la isoterma de adsorción de As (pH 5.12 y temperatura 25°C) y se realizó el modelado matemático.

### **Métodos analíticos**

La concentración de As(V) fue determinada mediante Espectroscopía de Absorción Atómica en un equipo Shimadzu AA-7000, con generador de hidruros. La generación del hidruro se obtuvo tratando la muestra que contiene As con una disolución de Borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) en medio ácido (HCl). La curva de calibración, obtenida con 2, 10, 20 y 50 µg/L, se realizó a partir de solución stock estándar de As 1000 mg/L (Accustandard). La concentración de Fe total soluble se determinó por el método FerroVer (Método Hach N° 8008, adaptado de Métodos Estándar).

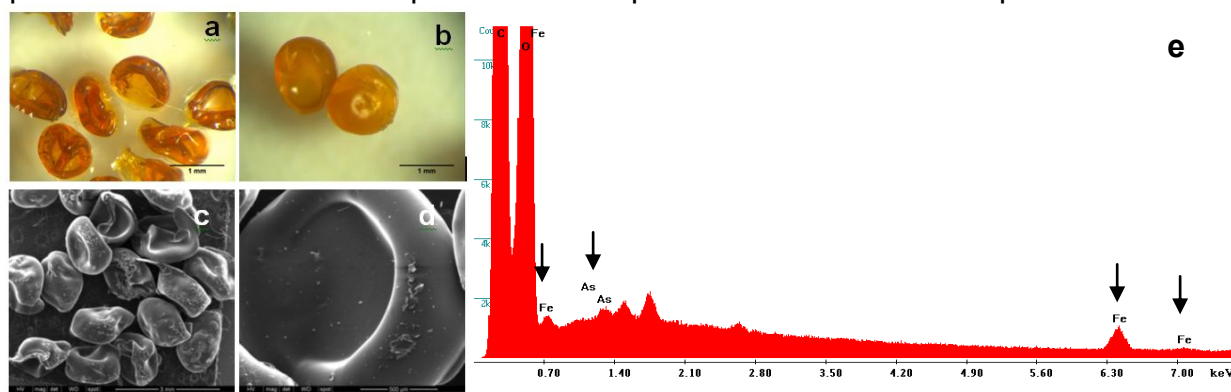
## **Resultados y discusión**

### **Caracterización estructural de las matrices desarrolladas**

Se analizó la forma y la consistencia de las partículas Q-Fe, en la Fig. 1 se puede observar que el tamaño obtenido para las partículas Q-Fe secas fue aproximadamente de 1.5 mm, con forma de discos. Posteriormente, una vez transcurrido el tiempo de contacto con la solución conteniendo As, las partículas se hidrataron y adquirieron una

forma esférica (Fig. 1b). Sin embargo, el diámetro se mantuvo aproximadamente constante.

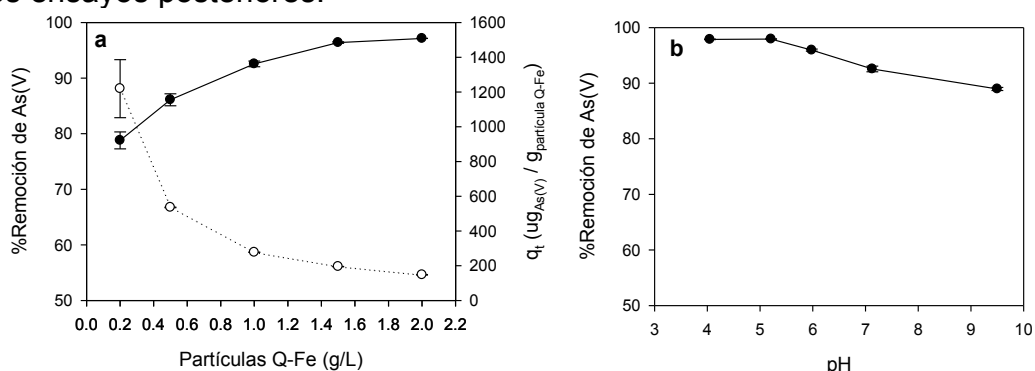
La microestructura y la composición elemental de las partículas Q-Fe se analizaron con ESEM. En la Fig. 1c,d se encuentran las imágenes obtenidas por ESEM luego de 24 h en contacto con 300 µg/L de As a pH=5.18. La Fig. 2e muestra el Espectro de fluorescencia de Rayos X obtenido a partir del análisis de dispersión de energía por Rayos X (EDX). En el espectro puede observarse la presencia de Fe y As, confirmando que estos elementos forman parte de la composición elemental de las partículas.



**Figura 1.** Partículas Q-Fe **a.** secas; **b, c, d.** en contacto con As(V) 24 h. **e.** Espectro de fluorescencia de Rayos X obtenido a partir del análisis de dispersión de energía por Rayos X (EDX) para partículas Q-Fe. Las flechas indican los picos correspondientes a Fe y As.

### Remoción de As(V) en función de la concentración de adsorbente y el pH

En la Fig 2 se encuentran los resultados obtenidos para la remoción de As(V) en función de la concentración de adsorbente y el pH. El porcentaje de remoción de As se incrementó de 78.8% a 97.1% con el incremento de la concentración de partículas Q-Fe de 0.2 a 2 g/L ( Fig. 2a); esto se debió a una mayor proporción de sitios activos para la adsorción de As. La capacidad de adsorción es decir la cantidad de As adsorbido por masa de adsorbente (ec.1) disminuyó con el incremento de la concentración de partículas de Q-Fe. Considerando un balance entre el porcentaje de remoción de As y la capacidad de adsorción ( $q$ ), se seleccionó una concentración de adsorbente de 1 g/L para los ensayos posteriores.



**Figura 2.** **a.** Efecto de la concentración de adsorbente en el porcentaje de remoción (●) y capacidad de adsorción ( $q$ ; ○) de As(V). Concentración inicial 300 µg/L, pH 7.13, Temp= 25°C, tiempo de contacto 24h. **b.** Efecto del pH en el porcentaje de remoción de As(V). Concentración inicial 300µg/L, partículas Q-Fe 1 g/L, Temp= 25°C, tiempo de contacto 24 h.

El máximo porcentaje de remoción de As fue de 97.9% para el rango de pH entre 4 y 5.5 ( Fig. 2b). Esto pudo deberse a que en condiciones de acidificación es favorable la

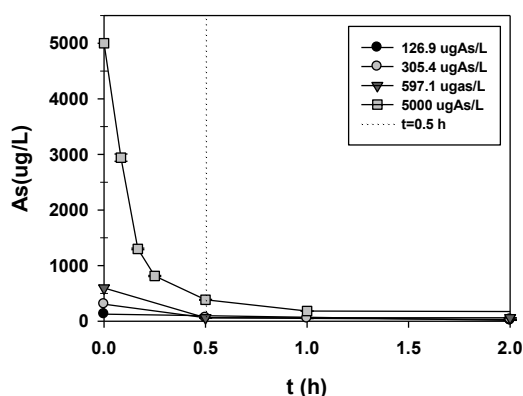
protonación de la superficie del adsorbente, con un alto porcentaje de adsorción de arseniato por medio de interacciones electroestáticas con la superficie de las partículas Q-Fe. A pH ácido la concentración residual de As obtenida fue  $6.6 \pm 0.2$  y  $6.3 \pm 0.04$   $\mu\text{g/L}$ , para pH=4.02 y 5.12, respectivamente. Estas concentraciones están por debajo del límite de 10  $\mu\text{g/L}$  para aguas de consumo establecido por la Organización Mundial de la Salud (OMS, 2011), por lo cual se seleccionó pH=5.10 para los ensayos posteriores.

### Modelado matemático de adsorción de As

Se analizó la cinética de adsorción de As(V) para 126, 300, 600 y 5000  $\mu\text{g/L}$  de As inicial. El tiempo en el cual se alcanzó el equilibrio fue inferior a 0.5 h (Fig.3), con un porcentaje de remoción superior al 85% para todas las concentraciones analizadas. Posteriormente, la concentración de As disminuyó lentamente hasta obtenerse porcentajes de remoción superiores al 95% en 24 h. Para determinar la cantidad de As adsorbido y las velocidades del proceso, los resultados obtenidos fueron evaluados como cinéticas de segundo orden, la cual se expresa de forma linealizada como:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{K_2 q_e^2} \quad (2)$$

donde  $q_e$  y  $q_t$  corresponden a la cantidad de As adsorbido ( $\text{mgAs/gpartícula Q-Fe}$ ) en el equilibrio y en diferentes intervalos de tiempo, respectivamente;  $K_2$  es la constante de segundo orden ( $\text{mgAs/gpartícula Q-Fe h}$ ). Los parámetros  $K_2$  y  $q_e$  se estimaron a partir de la ordenada al origen y la pendiente de la curva  $t/q_t$  en función de  $t$ . Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla 1; la cantidad de As adsorbida se incrementó con el aumento de  $C_i$  de As(V) mientras que  $K_2$  disminuyó. Además, se determinó que la concentración de  $\text{Fe}^{+3}$  residual en el agua posterior durante el proceso de adsorción de As se mantuvo aproximadamente constante con un valor de  $0.035 \pm 0.01$   $\text{mgFe/L}$ . Esta concentración se encuentra significativamente debajo del límite de 0.3  $\text{mgFe/L}$ , establecido por el Código Alimentario Argentino, Capítulo XII, Bebidas Hídricas, Agua y Agua Gasificada Artículos 982 y 983 para aguas de consumo.



**Figura 3.** Variación de la concentración de As en función del tiempo.

La isoterma de adsorción de As(V), se ajustó adecuadamente ( $r^2 = 0.99$ ) al modelo de Langmuir el cual se define como:

$$q_e = q_{\max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

donde  $q_e$  corresponde a la cantidad de As adsorbido ( $\text{mgAs/gpartícula Q-Fe}$ ) en el equilibrio,  $C_e$  es la concentración de As en el equilibrio ( $\text{mgAs/L}$ ),  $q_{\max}$  es la capacidad máxima teórica de As adsorbido ( $\text{mgAs/gpartícula Q-Fe}$ ).  $K_L$  la constante de Langmuir que está relacionada a la energía de adsorción-desorción y la afinidad de los sitios de unión

**Tabla 1.** Coeficientes cinéticos determinados para la adsorción de As(V) en partículas Q-Fe 1g/L, pH5.12, 25°C.

As ( $\mu\text{g/L}$ )	$K_2$ ( $\text{g/mg h}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{mg}_{\text{As(V)}}/\text{g Q-Fe}$ )	$r^2$
126	33.06	0.12	0.99
300	21.6	0.29	0.99
600	11.04	0.59	0.99
5000	0.0051	4.76	0.99

(mgAs/ g<sub>partícula Q-Fe</sub> h). Los parámetros obtenidos fueron  $q_{\max} = 195.6$  mg/g y  $K_L = 0.19$  (mg/g h) (Fig.4)

## Conclusiones

Se sintetizaron partículas estables de quitosano conteniendo iones férricos (Q-Fe). Se analizó la remoción de As en partículas Q-Fe y se observó que la presencia de  $Fe^{+3}$  incrementó los porcentajes de remoción. Se pudo determinar que las partículas Q-Fe fueron efectivas en la remoción de As(V) para un amplio rango de concentración de adsorbente y de pH. Una concentración adecuada de partículas Q-Fe para la adsorción de As(V) fue 1 g/L de adsorbente. En todo el rango de pH estudiado (4-9.5) con una concentración de adsorbente de 1g/L, los porcentajes de remoción alcanzados fueron mayores al 85%. El mayor porcentaje de remoción de As(V) fue de 97.9% para pH 5.12

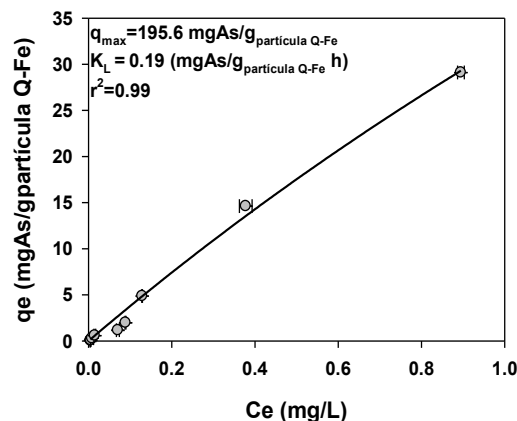
alcanzándose un valor inferior a 10 µg/L (límite establecido para aguas de consumo por la OMS). Se modeló la cinética de adsorción, ajustando una ecuación de segundo orden y se observó que en 0.5 h se alcanza el equilibrio con porcentajes de remoción superiores al 85%. La isoterma adsorción se ajustó al modelo de Langmuir. La capacidad teórica máxima obtenida fue superior a la informada por otros autores para matrices de Q con  $Fe^{+3}$ . Por lo expuesto se concluye que las partículas Q-Fe desarrolladas podrían ser empleadas en sistemas continuos para la adsorción de As en agua, con el fin de obtener la reducción a niveles recomendados por la OMS.

## Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento otorgado por la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCYT), el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), la Fundación Bunge y Born, y la Universidad Nacional de La Plata, Argentina.

## Referencias

- 1 Sancha, A.M. and M.L. Castro, *Arsenic in Latin America: occurrence, exposure, health effects and remediation*. Arsenic exposure and health effects IV. Elsevier, Amsterdam, 2001. 1: p. 87-96.
- 2 Mohan, D. and C.U. Pittman Jr, *Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review*. Journal of Hazardous Materials, 2007. 142(1–2): p. 1-53.
- 3 Kwok, K.C.M., et al., *Mechanism of arsenic removal using chitosan and nanochitosan*. Journal of Colloid and Interface Science, 2014. 416: p. 1-10.
- 4 Qi, J., G. Zhang, and H. Li, *Efficient removal of arsenic from water using a granular adsorbent: Fe–Mn binary oxide impregnated chitosan bead*. Bioresource Technology, 2015. 193: p. 243-249.



**Figura 4.** Isooterma de adsorción de As en partículas Q-Fe. La línea continua se corresponde al ajuste al modelo de Langmuir.